

## Plasma-aided surface treatment at atmospheric pressure

**Publication number:** DE19546187

**Publication date:** 1997-06-12

**Inventor:** NEUMANN MANFRED DR (DE); SCHILLER  
SIEGFRIED PROF DR (DE); PANZER SIEGFRIED DR  
(DE); MILDE FALK (DE)

**Applicant:** FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)

**Classification:**

- international: **A61L2/14; B05D5/06; B05D7/24; B29C59/14;  
B29C59/16; H01J33/00; H05H1/24; B29C35/08;  
A61L2/02; B05D5/06; B05D7/24; B29C59/00;  
H01J33/00; H05H1/24; B29C35/08; (IPC1-7):  
B01J19/08; C23C16/48**

- European: **A61L2/14; B05D5/06E; B05D7/24E; B29C59/14;  
B29C59/16; H01J33/00; H05H1/24**

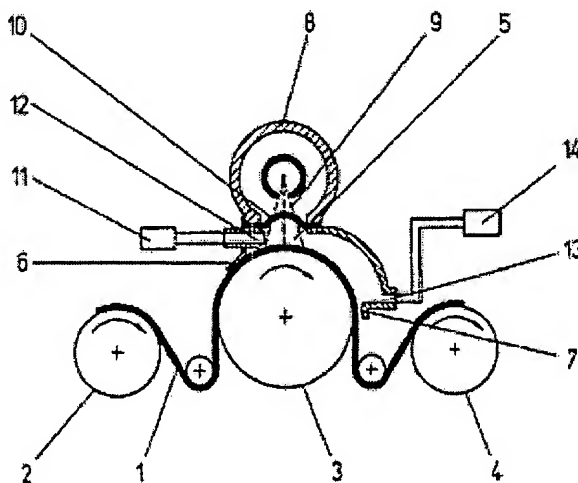
**Application number:** DE19951046187 19951211

**Priority number(s):** DE19951046187 19951211

[Report a data error here](#)

### Abstract of DE19546187

Plasma-aided surface treatment, e.g. for plasma sterilisation, plastics surface modification etc., is carried out at atmospheric pressure by a method in which the material (1) being treated is exposed to a reactive gas or gaseous monomer before entry to a treatment chamber (5), the gas being ionised in the entry zone by electrons in the energy range up to 100 keV (9) passing through a permeable window (10) and thus being transformed into the plasma state. The plasma stream is padded parallel to the material from the inlet zone to the outlet zone. Some of the electrons pass through the gas to activate the surface of the material. Also claimed in equipment for carrying out the process with at least one electron beam generator (8) and window separating it from a treatment chamber at approximately atmospheric pressure, a conveying arrangement (2,34) for the material being treated, preferably 10-100 mm from the window, and nozzles (12, 13) for introducing and exhausting the gaseous medium. Avoids disadvantages of corona treatment



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: 195 46 187.8  
22 Anmeldetag: 11. 12. 95  
43 Offenlegungstag: 12. 6. 97

DE 195 46 187 A 1

71 Anmelder:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

72 Erfinder:

Neumann, Manfred, Dr., 01277 Dresden, DE;  
Schiller, Siegfried, Prof. Dr., 01324 Dresden, DE;  
Panzer, Siegfried, Dr., 01279 Dresden, DE; Milde,  
Falk, 01109 Dresden, DE

56 Entgegenhaltungen:

GB 12 85 408

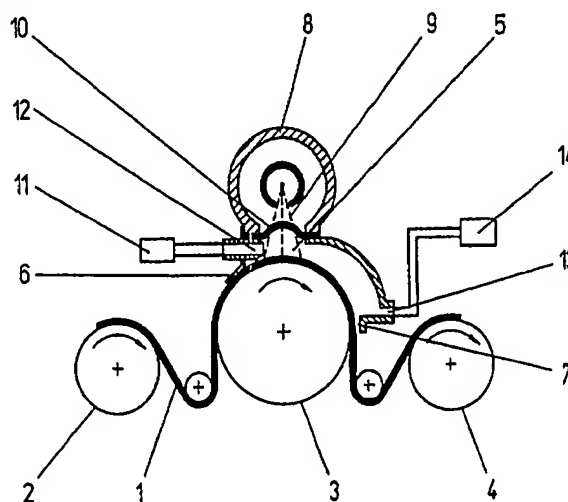
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren und Einrichtung zur plasmagestützten Oberflächenbehandlung

57 Die bekannten Verfahren der plasmagestützten Oberflächenbehandlung bei Atmosphärendruck wurden durch Zündung einer Koronaentladung durchgeführt. Die büschelförmigen, lokalen Entladungen führten zu Ungleichmäßigkeiten in der Oberfläche. Auch im Vakuum durchgeführte Verfahren waren nicht wirtschaftlich, da der apparative Aufwand sehr hoch ist.

Erfindungsgemäß wird das Material bei annähernd Atmosphärendruck einem Reaktivgas oder gasförmigen Monomer ausgesetzt. In diesem Bereich erfolgt eine Ionisierung im Energiebereich von bis zu 100 keV, so daß durch die Überführung in den Plasmazustand die Oberfläche aktiviert wird.

Das Verfahren wird vorzugsweise verwendet zur Oberflächenmodifikation von Kunststoffen, Abscheidung von Polymerschichten, Plasmasterilisation sowie zur Behandlung textiler Flächegebilde.



DE 195 46 187 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Einrichtung zur plasmagestützten Oberflächenbehandlung an Atmosphärendruck, vorzugsweise zum Zweck der Plasmasterilisation, der Oberflächenmodifikation von Kunststoffen und der Abscheidung von Polymerschichten. Das Verfahren eignet sich besonders zur Behandlung bandförmiger oder plattenförmiger Materialien wie z. B. textiler Flächengebilde, Kunststofffolien, Kunststoffplatten, Metallbändern oder ähnlichem.

Es ist bereits bekannt, die Oberflächeneigenschaften von Kunststoffen durch Einwirkung von Niederdruckplasmen in vorteilhafter Weise zu verändern (L. Dorn, W. Wahono: Dünne Schichten, 1992, Heft 2, Seite 32). Das geschieht durch Aufbrechen von Molekülen durch die aus dem Plasma auftreffenden Ionen und Elektronen und die dadurch bedingte Veränderung der Molekülstruktur bzw. die Anbindung funktioneller Gruppen. Auf diese Weise kann die Oberflächenenergie der Kunststoffoberfläche verändert werden, und es können hydrophile oder hydrophobe Oberflächen erzeugt oder die Haftfestigkeit für nachfolgende Beschichtungen verbessert werden.

Es ist auch bekannt, spezielle Polymerschichten auf Kunststoff- oder Metalloberflächen abzuschneiden, wenn in das Plasma ein gasförmiges organisches Monomer eingeleitet wird. Die Moleküle des Monomers werden im Plasma in reaktionsfreudige Bruchstücke aufgespalten, welche sich auf der Oberfläche als hochvernetzte Polymerschicht abscheiden. Solche Polymerschichten weisen eine relativ hohe Packungsdichte und Porenfreiheit auf und eignen sich beispielsweise als Barrierschichten für Verpackungsfolien oder als Korrosionsschutzschichten auf Metallen.

Beide genannten Verfahren haben bisher nur begrenzte Verbreitung gefunden, weil sie im Vakuum bei einem Druck von  $10^{-3}$  bis  $10^{-1}$  mbar durchgeführt werden müssen. Das erfordert das chargenweise Einbringen des zu behandelnden Materials in einen Vakuumbehälter oder das Einschleusen über aufwendige Schleusensysteme. Der Chargenbetrieb bedingt eine relativ geringe Produktivität, während die Schleusensysteme zu hohen Anlagenkosten führen.

Es ist bekannt, in einigen Anwendungsfällen die Nachteile der Vakuumbehandlung zu vermeiden und eine plasmagestützte Oberflächenbehandlung bei Atmosphärendruck durchzuführen. Dabei wird an eine der Oberfläche gegenüberliegende Elektrode eine Hochfrequenzspannung von einigen 1000 V angelegt, wodurch eine büschelförmige Koronaentladung gezündet wird (J. Salge: Journal de Physique IV, Vol. 5, 1995, Seite C5-583). Die Koronaentladung kann in Luft oder einem speziellen Reaktivgas erzeugt werden. Allerdings sind die erzielbaren Effekte in vielen Fällen geringer als bei Verwendung eines Vakuumplasmas, weil die Energie der auf die Oberfläche auftreffenden Teilchen infolge von Streueffekten geringer ist als im Vakuum. Außerdem ergeben sich durch die lokalen, büschelförmigen Entladungen Ungleichmäßigkeiten in der Behandlung.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren und eine zugehörige Einrichtung zu schaffen, mit der eine plasmagestützte Oberflächenmodifikation oder eine plasmagestützte Abscheidung von Polymerschichten bei Atmosphärendruck erfolgen kann, ohne daß die genannten Nachteile der Koronabehandlung auftreten. Das Verfahren soll sehr wirtschaftlich und der apparative Aufwand der Einrichtung relativ gering sein. Das

Verfahren soll für band- und plattenförmiges Material geeignet sein.

Die Aufgabe, ein Verfahren zur plasmagestützten Oberflächenbehandlung, wird nach den Merkmalen des Anspruches 1 gelöst. Die zugehörige Einrichtung beschreibt der Anspruch 6. Vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens und der Einrichtung sind in den Ansprüchen 2 bis 5 bzw. 7 bis 10 beschrieben.

Der wesentliche Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber den bisher bekannten Verfahren besteht darin, daß die plasmagestützte Oberflächenbehandlung in ökonomisch vorteilhafter Weise in einer Behandlungskammer bei etwa Atmosphärendruck erfolgt. Während bei der Koronaentladung büschelförmige Entladungskanäle durch eine isolierende Gasschicht getrieben werden, entsteht beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Plasma gleichmäßiger Dichte zwischen dem elektronendurchlässigen Fenster, durch welches die in einem oder mehreren Elektronenstrahlerzeugern erzeugten Elektronen aus dem Vakuum in bekannter Weise austreten, und der zu behandelnden Oberfläche.

Ein weiterer Vorteil gegenüber der Koronaentladung besteht darin, daß an der zu behandelnden Oberfläche infolge der unvollständigen Abbremsung der eingeschossenen Elektronen auch ionisierende Teilchen mit hoher Energie auftreten, die in die Oberfläche eindringen und dort Bindungen aufbrechen können. Das führt zu vorteilhaften Vernetzungen der Oberflächenmoleküle und fördert die Reaktion mit den auftreffenden ebenfalls aktivierten Reaktivgas- und Monomermolekülen. Das günstigste Verhältnis der zur Plasmaerzeugung verwendeten und des für die genannten Oberflächenreaktionen benötigten Anteils der eingeschossenen Elektronenenergie hängt von der jeweiligen Aufgabe ab. Das Verhältnis läßt sich durch die Wahl der Energie der eingeschossenen Elektronen, den Druck in der Behandlungskammer und den Abstand zwischen dem elektronendurchlässigen Fenster und der zu behandelnden Oberfläche einstellen.

Vorteilhafterweise werden die Elektronen durch einen Bandstrahler erzeugt, der ein elektronendurchlässiges Fenster zum Austritt der Elektronen an Atmosphäre besitzt.

Die Energie der eingeschossenen Elektronen sollte 100 keV nicht überschreiten, da die Erzeugung höherer Elektronenenergien einen deutlich höheren Aufwand erfordert und außerdem die Ionisierungswahrscheinlichkeit pro Volumeneinheit mit steigender Energie abnimmt.

Der Druck in der Behandlungskammer sollte zwischen 0,5 und 1,5 bar liegen, da die Erzeugung kleinerer oder größerer Drücke einen erhöhten Aufwand erfordert. Außerdem erfordern höhere Drücke ein dickeres elektronendurchlässiges Fenster, was wiederum eine Begrenzung für die maximale Elektronenstromdichte darstellt. Hohe Elektronenstromdichten im Bereich von 0,5 bis 2 mA/cm<sup>2</sup> sind jedoch zur Erzeugung ausreichend hoher Plasmadichten erforderlich.

Ein wesentliches Merkmal der Erfindung besteht darin, daß eine Strömung des Reaktivgases oder Monomers entlang der zu behandelnden Oberfläche erzeugt wird, wobei die Erzeugung des Plasmas durch die eingeschossenen Elektronen unmittelbar nach dem Gaseinlaß erfolgt. Dabei ist es vorteilhaft, wenn die gesamte Strecke des Durchlaufes des zu behandelnden Materials durch die Behandlungskammer deutlich länger als die Strecke des Durchlaufes durch den Bereich der Plasmaerzeugung ist. Die im Bereich des Elektroneneinschusses ge-

bildeten freien Radikale an der Materialoberfläche und die in diesem Bereich ionisierten und angeregten Moleküle von Reaktivgas oder Monomer haben eine genügend große Lebensdauer, daß sie auch nach Verlassen des Einschubbereiches noch miteinander reagieren. Auf diese Weise kann die Effektivität des Prozesses wesentlich erhöht werden.

An einem Ausführungsbeispiel soll die Erfindung näher erläutert werden. In der zugehörigen Zeichnung ist eine Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens für die Behandlung von bandförmigem Material dargestellt.

Das zu behandelnde Material 1, ein bandförmiges Textilband, wird von einer Abwickelrolle 2 über eine Kühlwalze 3 zu einer Aufwickelrolle 4 geführt. Das Material 1 durchläuft an der Oberseite der Kühlwalze 3 eine Behandlungskammer 5 über eine Eingangsschleuse 6 und Ausgangsschleuse 7. Die in einem Elektronenbandstrahler 8 erzeugten Elektronen 9 gelangen über ein elektronendurchlässiges Fenster 10 in den Raum zwischen Fenster 10 und Material 1. In diesen Raum wird das Reaktivgas Sauerstoff aus einem Vorratsbehälter 11 über eine Einlaßdüse 12 zugeführt und über eine Absaugdüse 13 und eine Pumpe 14 abgesaugt. Einlaß und Absaugung des Sauerstoffes werden so eingestellt, daß der Reaktivgasdruck in der Behandlungskammer 5 etwa 1,1 bar beträgt. Durch die engen Schlitz der Eingangsschleuse 6 und der Ausgangsschleuse 7 ist dafür gesorgt, daß trotz des geringen Überdrucks in der Behandlungskammer 5 keine unzulässige Menge des Reaktivgases an die Außenluft austritt. Die gesamte Strecke des Durchlaufes des Materials 1 durch die Behandlungskammer 5 ist etwa dreimal so groß wie die Strecke des Durchlaufes durch den Bereich der Plasmaerzeugung unterhalb des elektronendurchlässigen Fensters 10. Zwischen diesem Bereich der Plasmaerzeugung und der Absaugdüse 13 erfolgt eine weitere Reaktion zwischen dem in Richtung der Absaugdüse 13 strömenden angeregten Sauerstoff und der aktivierten Oberfläche des in der gleichen Richtung bewegten Materials 1. Auf diese Weise ist es möglich, die gewünschte Verbesserung der Anfärbbarkeit und Hydrophilie des Textilmaterials bei den für Textilmaschinen typischen Bandgeschwindigkeiten von mehreren Metern pro Sekunde zu erreichen, so daß eine direkte Ankopplung der erfindungsgemäßen Einrichtung an eine Textilmaschine erfolgen kann.

Bei der Behandlung von plattenförmigem Material ist der Transport durch die Behandlungskammer dem Material entsprechend angepaßt. Die Ein- und Ausführung des plattenförmigen Materials erfolgt über an sich bekannte Plattenschleusen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur plasmagestützten Oberflächenbehandlung bei annähernd Atmosphärendruck, dadurch gekennzeichnet, daß das zu behandelnde Material beim Durchlauf durch die annähernd unter Atmosphärendruck befindliche Behandlungskammer bereits beim Eintritt in die Behandlungskammer einem Reaktivgas oder einem gasförmigen Monomer ausgesetzt wird, daß das eingelassene Reaktivgas oder Monomer im Eintrittsbereich des Materials in die Behandlungskammer durch über ein elektronendurchlässiges Fenster angeschlossene Elektronen im Energiebereich bis 100 keV ionisiert und angeregt und somit in den Plasmazustand überführt wird, daß dieses Plasma parallel

zu dem zu behandelnden Material vom Eintrittsbereich zum Austrittsbereich der Behandlungskammer strömend auf das zu behandelnde Material zur Einwirkung gebracht wird und daß ein Teil der eingeschossenen Elektronen das Reaktivgas oder Monomer durchdringt und die Oberfläche des zu behandelnden Materials aktiviert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Energie der in die Behandlungskammer eingeschossenen Elektronen und der Abstand zwischen dem elektronendurchlässigen Fenster und der zu behandelnden Oberfläche derart eingestellt werden, daß mindestens 20%, vorzugsweise 30 bis 70%, der eingeschossenen Elektronenstrahlleistung für die Ionisierung und Anregung des Reaktivgases oder Monomers umgesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Druck des Reaktivgases oder Monomers in der Behandlungskammer auf 0,5 bis 1,5 bar eingestellt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamte Strecke des Durchlaufes des zu behandelnden Materials durch die Behandlungskammer mindestens doppelt so lang wie die Strecke des Durchlaufes durch den Einschubbereich der Elektronen bemessen wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte der durch das elektronendurchlässige Fenster eingeschossenen Elektronen auf 0,5 bis 2 mA/cm<sup>2</sup> eingestellt wird.

6. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, bestehend aus mindestens einem Elektronenstrahlerzeuger, vorzugsweise einem Bandstrahler, einem elektronendurchlässigen Fenster, welches den Elektronenstrahlerzeuger von einer annähernd auf Atmosphärendruck befindlichen Behandlungskammer trennt, dadurch gekennzeichnet, daß an mindestens einer Seite der Behandlungskammer (5) das elektronendurchlässige Fenster (10) im Austrittsbereich der Elektronen (9) angeordnet ist,

daß Mittel zum gleichmäßigen Transport des zu behandelnden Materials (1) durch die Behandlungskammer (5) annähernd parallel und im Abstand von 5 bis 200 mm, vorzugsweise 10 bis 100 mm, zum elektronendurchlässigen Fenster (10) angeordnet sind,

daß Vorrichtungen zum Ein- und Ausschleusen des zu behandelnden Materials (1) angeordnet sind und daß Düsen (12; 13) zum Einlassen und Absaugen von Reaktivgas oder gasförmigem Monomer angeordnet sind.

7. Einrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektronenstrahlerzeuger eine Axialkanone ist und in Strahlrichtung ein Scanner zum Ablenken des Elektronenstrahls über die gesamte Materialbreite angeordnet ist.

8. Einrichtung nach Anspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Vorrichtungen zum Ein- und Ausschleusen des zu behandelnden Materials (1) an sich bekannte Walzenschleusen oder Paletten-schleusen mit engtolerierten Spalten vorgesehen sind.

9. Einrichtung nach Anspruch 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Düsen (12) zum Einlassen des Reaktivgases oder des gasförmigen Monomers unmittelbar nach der Eingangsschleuse (6) und die Düsen (13) zum Absaugen unmittelbar vor der Aus-

gangsschleuse (7) Schlitzdüsen oder Rohre mit Einzeldüsen sind und über die gesamte Breite des zu behandelnden Materials (1) angeordnet sind.

10. Einrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektronenstrahlerzeuger ein 5  
Bandstrahler ist, der rechtwinklig zur Bewegungs-  
richtung des Materials (1) angeordnet ist und so  
breit ausgeführt ist, daß dieser mindestens so lang  
wie das zu behandelnde Material (1) breit ist.

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

